

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003年4月17日 (17.04.2003)

PCT

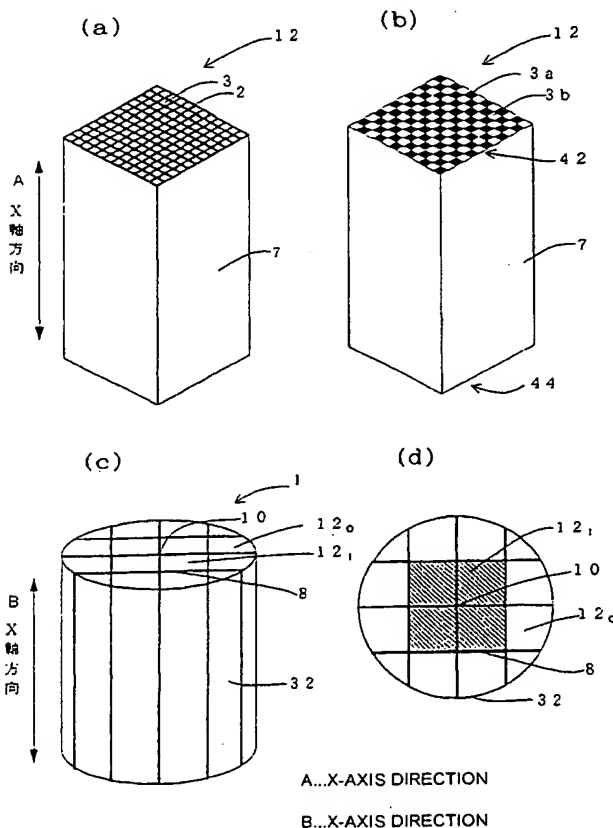
(10) 国際公開番号
WO 03/031023 A1

- (51) 国際特許分類⁷: B01D 39/20, F01N 3/02, B01J 35/04
(21) 国際出願番号: PCT/JP02/10401
(22) 国際出願日: 2002年10月7日 (07.10.2002)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願2001-311437 2001年10月9日 (09.10.2001) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本碍子株式会社 (NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 Aichi (JP).
(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 市川 周一 (ICHIKAWA, Shuichi) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).
(74) 代理人: 渡邊 一平 (WATANABE, Kazuhira); 〒111-0053 東京都台東区浅草橋3丁目20番18号 第8菊星タワービル3階 Tokyo (JP).
(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM,

[続葉有]

(54) Title: HONEYCOMB FILTER

(54) 発明の名称: ハニカムフィルター



(57) Abstract: A honeycomb filter (1), comprising a plurality of honeycomb segments (12) having a large number of flow holes (3), partitioned by partition walls (2) and passing in the axial direction thereof, and formed integrally with each other, characterized in that the heat conductivity and the strength or strength/Young's modulus of the honeycomb segments (12_o) disposed at the center part are higher than those of the honeycomb segments (12_a) disposed on the outer peripheral part, or the porosity, an average pore-size, or a (porosity x (average pore-size)²) at the wall portion is smaller than that at the other portions, whereby the filter can be used as an exhaust emission particulate collection filter, an excellent regenerative efficiency can be provided, and high durability and low pressure loss can be achieved concurrently.

[続葉有]



TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

添付公開書類:

— 国際調査報告書

- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

隔壁2により仕切られた軸方向に貫通する多数の流通孔3を有する複数のハニカムセグメント12が一体化されてなるハニカムフィルター1である。外周部に配置されたハニカムセグメント12₀に対して、中心部に配置されたハニカムセグメント12₁の熱伝導率、強度又は強度/ヤング率比が高いこと、又は壁部分の気孔率、平均気孔径又は(気孔率×(平均気孔径)²)が小さいことを特徴とするハニカムフィルター1である。排ガス中の微粒子捕集フィルター等に用いられ、再生効率に優れ、かつ耐久性、低圧力損失を同時に達成することのできるハニカムフィルターである。

明 細 書

ハニカムフィルター

技術分野

本発明は、内燃機関等の熱機関又はボイラー等の燃焼装置の排気ガス浄化装置や、液体燃料又は気体燃料の改質装置等に用いられるハニカムフィルターに関し、特に再生効率に優れ、かつ耐久性、低圧力損失を同時に達成することのできるハニカムフィルターに関する。

背景技術

内燃機関、ボイラー等の排ガス中の微粒子、特にディーゼル微粒子の捕集フィルター等にハニカムフィルターが用いられている。

この様な目的で使用されるハニカムフィルターは、一般に、図8(a)、(b)に示すように、隔壁2により仕切られた、X軸方向に貫通する多数の流通孔3を有し、端面が市松模様状を呈するように、隣接する流通孔3が互いに反対側となる一方の端部で封止された構造を有する。この様な構造を有するハニカムフィルターにおいて、被処理流体は流入側端面42が封止されていない流通孔3、即ち流出側端面44が封止されている流通孔3に流入し、多孔質の隔壁2を通過して隣の流通孔3、即ち流入側端面42が封止され、流出側端面44が封止されていない流通孔3から排出される。この際隔壁2がフィルターとなり、例えばディーゼルエンジンから排出されるスoot（スス）などが隔壁に捕捉され隔壁上に堆積する。この様に使用されるハニカムフィルターは、排気ガスの急激な温度変化や局所的な発熱によってハニカム構造内の温度分布が不均一となり、ハニカムフィルターにクラックを生ずる等の問題があった。特にディーゼルエンジンの排気中の粒子状物質を捕集するフィルター（以下DPFという）として用いられる場合には、溜まったカーボン微粒子を燃焼させて除去し再生することが必要であり、この際に局所的な高温化が起り、再生温度の不均一化による再生効率の低下及び大きな熱応力によるクラックが発生しやすいという問題があった。また、再生時の温度分布が均一でないために、フィルター全体にわたり最適温度と

することが難しく、再生効率の向上を図ることが困難であった。

このため、ハニカムフィルターを複数に分割したセグメントを接合材により接合する方法が提案された。例えば、米国特許第4335783号公報には、多数のハニカム体を不連続な接合材で接合するハニカム構造体の製造方法が開示されている。また、特公昭61-51240号公報には、セラミック材料よりなるハニカム構造のマトリックスセグメントを押出し成形し、焼成後その外周部を加工して平滑にした後、その接合部に焼成後の鉍物組成がマトリックスセグメントと実質的に同じで、かつ熱膨張率の差が800℃において0.1%以下となるセラミック接合材を塗布し、焼成する耐熱衝撃性回転蓄熱式が提案されている。また、1986年のSAE論文860008には、コーージェライトのハニカムセグメントを同じくコーージェライトセメントで接合したセラミックハニカム構造体が開示されている。更に特開平8-28246号公報には、ハニカムセラミック部材を少なくとも三次元的に交錯する無機繊維、無機バインダー、有機バインダー及び無機粒子からなる弾性質シール材で接着したセラミックハニカム構造体が開示されている。また、熱伝導率が高く、耐熱性が高い炭化珪素系の材料等を用いてハニカムフィルターを作ることにより局所的な高温化を防止し、熱応力によるハニカムフィルターの破損を防止することも試みられている。

しかしながらセグメント化することにより、及び／又は炭化珪素系の材料のように耐熱性の高い材料を用いることにより、熱応力による破損はある程度抑制できるものの、ハニカムフィルターの外周部と中心部の温度差を解消することはできず、均一な再生による再生効率の向上という点では不十分であった。また、再生時における局所的な発熱が生じる場合もあった。

更に、熱伝導率の高い炭化珪素系の材料を用いることは局所的な高温化を防止する効果はあるが、本質的に材料の熱伝導率と気孔率は相反特性であるために、炭化珪素系の材料を使用する場合においても、フィルターの重要な特性である圧力損失を低く抑えるために気孔率を高くすると熱伝導率が低下する。即ち、フィルター再生時の局所的な発熱により発生する熱応力抑制と低圧力損失を同時に達成することは困難を伴っていた。

発明の開示

本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、再生効率に優れ、かつ高耐久性、低圧力損失を同時に達成することのできるハニカムフィルターを提供することにある。

本発明者は、上記のような問題点について鋭意検討を行った結果、セグメントに分割されたハニカムフィルターにおいて、外周部に配置されたハニカムセグメントと中心部に配置されたハニカムセグメントの材料特性を変えることにより、上記問題を解決できることを見出した。

即ち、本発明は、隔壁により仕切られた軸方向に貫通する多数の流通孔を有する複数のハニカムセグメントが一体化されてなるハニカムフィルター（以下セグメント化フィルターという）であって、前記ハニカムフィルターの外周部に配置されたハニカムセグメントに対して、中心部に配置されたハニカムセグメントの、熱伝導率、強度、及び強度／ヤング率比からなる群から選ばれた少なくとも1つの特性が高いこと、及び／又は、ハニカムセグメントを構成する壁部分の気孔率、気孔径、及び（気孔率（％）×（平均気孔径（ μm ））²）で表される値からなる群から選ばれた少なくとも1つの特性が小さいことを特徴とするハニカムフィルターを提供するものである。

本発明の第1の側面は、セグメント化フィルターの外周部に配置されたハニカムセグメントに対して、中心部に配置されたハニカムセグメントの熱伝導率が高いことを特徴とするハニカムフィルターを提供するものである。

本発明の第2の側面は、セグメント化フィルターの外周部に配置されたハニカムセグメントに対して、中心部に配置されたハニカムセグメントの強度が高いことを特徴とするハニカムフィルターを提供するものである。

本発明の第3の側面は、セグメント化フィルターであって、前記セグメント化フィルターの外周部に配置されたハニカムセグメントに対して、中心部に配置されたハニカムセグメントの強度／ヤング率比が高いことを特徴とするハニカムフィルターを提供するものである。

本発明の第4の側面は、セグメント化フィルターであって、前記セグメント化

フィルターの外周部に配置されたハニカムセグメントを構成する壁部分に対して、中心部に配置されたハニカムセグメントを構成する壁部分の気孔率が低いことを特徴とするハニカムフィルターを提供するものである。

本発明の第5の側面は、セグメント化フィルターであって、前記セグメント化フィルターの外周部に配置されたハニカムセグメントを構成する壁部分に対して、中心部に配置されたハニカムセグメントを構成する壁部分の平均気孔径が小さいことを特徴とするハニカムフィルターを提供するものである。

本発明の第6の側面は、セグメント化フィルターであって、前記セグメント化フィルターの外周部に配置されたハニカムセグメントのを構成する壁部分気孔率を B_0 (%)、平均気孔径を C_0 (μm)、前記セグメント化フィルターの中心部に配置されたハニカムセグメントを構成する壁部分の気孔率を B_1 (%)、平均気孔径を C_1 (μm)、とした場合に、 $A_0 = B_0 \times (C_0)^2$ で表される値が、 $A_1 = B_1 \times (C_1)^2$ で表される値よりも大きいことを特徴とするハニカムフィルターを提供するものである(第6の側面)。

本発明において、ハニカムフィルターにおける所定の流通孔の開口部が一の端面において封止され、残余の流通孔の開口部が他の端面において封止されていることが好ましく、軸方向に対する垂直断面積が $900 \sim 10000 \text{ mm}^2$ であるハニカムセグメントを含むことが好ましい。また、ハニカムセグメントが金属珪素-炭化珪素複合材料又は炭化珪素を主成分とすることが好ましく、2以上の異なる組成のハニカムセグメントを含むことが好ましい。更に、ハニカムセグメントが金属珪素-炭化珪素複合材料を主成分とし、ハニカムフィルターの外周部に配置されたハニカムセグメントに対して、ハニカムフィルターの中心部に配置されたハニカムセグメントの珪素/炭化珪素質量比が高いことが好ましい。

図面の簡単な説明

図1(a)は、本発明に係るハニカムセグメントの一形態を示す模式的な斜視図、図1(b)は本発明に係るハニカムセグメントの別の形態を示す模式的な斜視図、図1(c)は本発明のハニカムフィルターの一形態を示す模式的な斜視図、図1(d)は本発明のハニカムフィルターの一形態を示す模式的な平面図であ

る。

図2は、本発明のハニカムフィルターにおける別の形態を示す模式的な平面図である。

図3は、本発明のハニカムフィルターにおける更に別の形態を示す模式的な平面図である。

図4は、本発明のハニカムフィルターにおける更に別の形態を示す模式的な平面図である。

図5は、本発明のハニカムフィルターにおける更に別の形態を示す模式的な平面図である。

図6は、本発明のハニカムフィルターにおける更に別の形態を示す模式的な平面図である。

図7は、本発明のハニカムフィルターにおける更に別の形態を示す模式的な平面図である。

図8(a)は、従来のハニカムフィルターを示す模式的な斜視図、図8(b)はその一部拡大平面図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、図面に従って、本発明のハニカムフィルターを詳細に説明するが、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。なお、以下において断面とは、特に断りのない限り流通孔方向(X軸方向)に対する垂直の断面を意味する。

本発明のハニカムフィルターは図1(a)に示すように、隔壁2により仕切られたX軸方向に貫通する多数の流通孔3を有するハニカムセグメント12が、図1(c)に示すように一体化されてなるものである。

本発明の第1の側面の重要な特徴は、図1(c)、(d)に示すように、外周部に配置されたハニカムセグメント12₀に対して、中心部に配置されたハニカムセグメント12₁の熱伝導率が高いことである。従来のハニカムフィルターの外周部では、外部への放熱により十分に温度が上昇せず、燃焼効率が低下し、特に炭化珪素系材料等の熱伝導率の高い材料を用いた場合にこの現象が顕著となっていたが、外周部に配置されたハニカムセグメント12₀の熱伝導率を低くすることに

より、再生時の外部への放熱を抑制することができ、再生効率の向上を図ることができる。一方、ハニカムフィルターの中心部では再生時に局所的な高温化が起こりやすく、熱応力による破損を起こしやすいが、中心部に配置されたハニカムセグメント 12₁の熱伝導率を高くすることにより熱応力の発生を抑制し、ハニカムフィルター 1 の耐久性を飛躍的に高めることができる。外周部に配置されたハニカムセグメント 12₀に対する、中心部に配置されたハニカムセグメント 12₁の熱伝導率の比率、熱伝導率 (12₁) / 熱伝導率 (12₀) は、好ましくは 1.05 ~ 10.0、更に好ましくは、1.1 ~ 8.0、最も好ましくは、1.2 ~ 5.0 である。

上記のように外周部に配置されたハニカムセグメント 12₀に対して、中心部に配置されたハニカムセグメント 12₁の熱伝導率を高くする方法に特に制限はないが、例えばハニカムセグメントを構成する壁部分の気孔率を変えること、あるいは材質を変えること等により行うことができる。気孔率は、例えば、調合組成の原料骨材の平均粒径、粒度分布、焼結助剤の種類、添加量、又は造孔剤の種類、量又は粒子径を変える、製造工程における成形圧、焼成スケジュール（温度、最高温度のキープ時間等）を変えることによって、変化させることができる。また、特に、金属珪素-炭化珪素複合材料がハニカムセグメントの主成分の場合、原料として用いる金属珪素/炭化珪素質量比を変えることにより、壁部分の気孔率を変化させることができる。例えば、原料として用いる金属珪素/炭化珪素比を大きくする、即ち金属珪素の量を多くすると、壁部分の焼結性が向上して気孔率は小さくなるため、外周部に配置されたハニカムセグメント 12₀の金属珪素/炭化珪素比を小さくし、中心部に配置されたハニカムセグメント 12₁の金属珪素/炭化珪素比を大きくすることにより、第 1 の側面の構成とすることができる。

本発明の第 2 の側面の重要な特徴は、図 1 (c) に示すように、外周部に配置されたハニカムセグメント 12₀に対して、中心部に配置されたハニカムセグメント 12₁の強度が高いことである。この様な構成とすることにより、熱応力による破損が起こりやすい中心部のみの耐熱応力性を向上させることができ、ハニカムフィルター 1 の耐久性を効率的に高めることができる。また、熱伝導率同様に強度も気孔率と相反特性であるため、本発明の第 2 の側面を用いることで高耐久性

と低圧力損失を同時に達成することができる。外周部に配置されたハニカムセグメント 12_0 に対する、中心部に配置されたハニカムセグメント 12_1 の強度の比率、強度 (12_1) / 強度 (12_0) は、好ましくは $1.05 \sim 10.0$ 、更に好ましくは、 $1.1 \sim 8.0$ 、最も好ましくは、 $1.2 \sim 5.0$ である。

外周部に配置されたハニカムセグメント 12_0 に対して、中心部に配置されたハニカムセグメント 12_1 の強度を高くするための方法に特に制限はないが、例えばハニカムセグメントを構成する壁部分の気孔率を変えること、あるいは材質を変えること等により行うことができる。気孔率は上述の第1の側面の説明と同様の方法で変えることができる。また、材質そのものの強度の高い材料を中心部に配置されたハニカムセグメント 12_1 に用い、それよりも強度の低い材料を外周部に配置されたハニカムセグメント 12_0 に用いることにより第2の側面の構成とすることができる。

本発明の第3の側面の重要な特徴は、図1(c)に示すように、外周部に配置されたハニカムセグメント 12_0 に対して、中心部に配置されたハニカムセグメント 12_1 の強度/ヤング率比が高いことである。このような構成とすることにより中心部に配置されたハニカムセグメント 12_0 の耐熱衝撃性が向上し、熱応力による破損が起こりやすい中心部のみの耐熱衝撃性を向上させることができ、ハニカムフィルター1の耐久性を効率的に高めることができる。外周部に配置されたハニカムセグメント 12_0 に対する、中心部に配置されたハニカムセグメント 12_1 の強度/ヤング率比の比率、{強度/ヤング率比 (12_1)} / {強度/ヤング率比 (12_0)} は、好ましくは $1.01 \sim 3.0$ 、更に好ましくは、 $1.05 \sim 2.5$ 、最も好ましくは、 $1.1 \sim 1.8$ である。

外周部に配置されたハニカムセグメント 12_0 に対して、中心部に配置されたハニカムセグメント 12_1 の強度/ヤング率比を高くするための方法に特に制限はないが、例えばハニカムセグメントの気孔率を変えること、あるいは材質を変えること等により行うことができる。気孔率は上述の第1の側面の説明と同様の方法で変えることができる。また、材質そのものの強度/ヤング率比の高い材料を中心部に配置されたハニカムセグメント 12_1 に用い、それよりも強度/ヤング率比の低い材料を外周部に配置されたハニカムセグメント 12_0 に用いることにより第

3の側面の構成とすることができる。例えば、原料として用いる金属珪素／炭化珪素比を大きくする、即ち金属珪素の量を多くすると、金属的性質が顕著になりヤング率の値が小さくなるため、強度／ヤング率比が高くなる。従って、外周部に配置されたハニカムセグメント12₀の金属珪素／炭化珪素比を小さくし、中心部に配置されたハニカムセグメント12₁の金属珪素／炭化珪素比を大きくすることにより、第3の側面の構成とすることができる。

本発明の第4の側面の重要な特徴は、図1(c)に示すように、外周部に配置されたハニカムセグメント12₀を構成する壁部分に対して、中心部に配置されたハニカムセグメント12₁を構成する壁部分の気孔率が低いことである。このような構成とすることにより、中心部に配置されたハニカムセグメント12₁の熱伝導率、強度及び強度／ヤング率比を同時に、外周部に配置されたハニカムセグメント12₀の熱伝導率、強度及び強度／ヤング率比よりも高くすることができ、かつ外周部に配置されたハニカムセグメント12₀を構成する壁部分の気孔率が高いことにより、ハニカムフィルター1の全体としての低圧力損失化を図ることができる。気孔率は上述の第1の側面の説明と同様の方法で変えることができる。本発明において、ハニカムセグメントを構成する壁部分とは、図1(a)を例にとると、1つのハニカムセグメントを構成する総ての隔壁2及び側壁7を意味し、その気孔率は、隔壁2及び側壁7全体の気孔率を意味する。外周部に配置されたハニカムセグメント12₀を構成する壁部分の気孔率に対する、中心部に配置されたハニカムセグメント12₁を構成する壁部分の気孔率の比率、気孔率(12₁)／気孔率(12₀)は、好ましくは0.3～0.99、更に好ましくは、0.4～0.95、最も好ましくは、0.5～0.90である。

本発明の第5の側面の重要な特徴は、図1(c)に示すような外周部に配置されたハニカムセグメント12₀を構成する壁部分に対して、中心部に配置されたハニカムセグメント12₁を構成する壁部分の平均気孔径が小さいことである。このような構成とすることにより、外周部における圧力損失を低く抑えることが可能となり、ハニカムフィルター全体として低圧力損失を達成することができる。本発明において、ハニカムセグメントを構成する壁部分の平均気孔径は、図1(a)を例にとると、1つのハニカムセグメントを構成する隔壁2及び側壁7の全体の

気孔径の平均を意味する。外周部に配置されたハニカムセグメント 12_0 を構成する壁部分の気孔径に対する、中心部に配置されたハニカムセグメント 12_1 を構成する壁部分の気孔径の比率、気孔径 $(12_1) / \text{気孔径}(12_0)$ は、好ましくは $0.1 \sim 0.99$ 、更に好ましくは、 $0.2 \sim 0.97$ 、最も好ましくは、 $0.3 \sim 0.95$ である。

平均気孔径は、例えば、原料骨材の平均粒径、粒度分布、焼結助剤及び造孔剤の種類、量又は粒子径を変えることによって、変化させることができる。また、特に、金属珪素-炭化珪素複合材料がハニカムセグメントの主成分の場合、原料として用いる金属珪素/炭化珪素質量比を変えることにより、平均気孔径を変化させることができる。例えば、原料として用いる金属珪素/炭化珪素比を大きくすると、気孔径を小さくすることができる。

本発明の第6の側面の重要な特徴は、図1(c)に示すように、外周部に配置されたハニカムセグメント 12_0 を構成する壁部分の気孔率を B_0 (%)、平均気孔径を C_0 (μm)、ハニカムフィルターの中心部に配置されたハニカムセグメント 12_1 を構成する壁部分の気孔率を B_1 (%)、平均気孔径を C_1 (μm)、とした場合に、 $A_0 = B_0 \times (C_0)^2$ で表される値が、 $A_1 = B_1 \times (C_1)^2$ で表される値よりも大きいこと、即ち $A_0 > A_1$ であることである。この様な構成とすることにより、外周部における圧力損失を低く抑えることが可能となり、ハニカムフィルター全体として低圧力損失を達成することができる。 A_0 に対する、 A_1 の比率、 A_1/A_0 は、好ましくは $0.01 \sim 0.98$ 、更に好ましくは、 $0.05 \sim 0.95$ 、最も好ましくは、 $0.1 \sim 0.90$ である。

上記のような関係を満たすハニカムフィルターは、例えば壁部分の平均気孔径が大きくかつ気孔率が大きいハニカムセグメントとその逆のハニカムセグメントを各々ハニカムフィルターの中心部と外周部に配置することにより得られ、各々のハニカムセグメントは、上述の方法により得ることができる。

本発明において、ハニカムフィルター1の主成分は、強度、耐熱性等の観点から、コージェライト、ムライト、アルミナ、スピネル、炭化珪素、炭化珪素-コージェライト系複合材料、珪素-炭化珪素系複合材料、窒化珪素、リチウムアルミニウムシリケート、チタン酸アルミニウム、Fe-Cr-Al系金属及びこれ

らの組合せよりなる群から選ばれる少なくとも1種を主成分とすることが好ましいが、耐熱性の観点から、金属珪素-炭化珪素複合材料又は炭化珪素を主成分とすることが本発明のハニカムフィルターに特に適している。ここで、「主成分」とは、ハニカムフィルターの50質量%以上、好ましくは70質量%以上、更に好ましくは80質量%以上を構成することを意味する。

また、上記本発明の第1から第6の側面のハニカムフィルターを好適に得るためには、ハニカムフィルターが2以上の異なる組成のハニカムセグメントを含むことが好ましく、熱伝導率、強度及び強度/ヤング率比等の特性の1つ以上が高くなる様な材質のハニカムセグメント、及び/又は壁部分の気孔率、平均気孔径及び(気孔率×(平均気孔径)²)等の特性の1つ以上が小さくなるような材質のハニカムセグメントを中心部に配置し、これらの逆のハニカムセグメントを外周部に配置することが好ましい。ここで、異なる組成とは、組成そのものが異なる場合の他、組成比が異なるものも含む。

また、本発明において、ハニカムフィルターが金属珪素(Si)-炭化珪素(SiC)複合材料を主成分とする場合、中心部に配置されたハニカムセグメントのSi/SiC質量比を外周部に配置されたハニカムセグメントのSi/SiC質量比よりも高くすることにより、本発明の第1から第6側面の総てを満たすハニカムフィルターを得ることができるため非常に好ましい。

本発明において、中心部に配置されたハニカムセグメントとは、図1(c)及び(d)を例にとると、ハニカムフィルターの断面中心10を含むか若しくは断面中心10に隣接するハニカムセグメント、及び総ての側面が他のハニカムセグメントと接しているハニカムセグメント、即ちハニカムフィルターの最外周面をまったく構成しないハニカムセグメントをいい、外周部に配置されたハニカムセグメントとは、ハニカムフィルターの断面中心10を含まず、かつこれに隣接せず、かつハニカムフィルターの最外周面32の一部を実質的に構成するハニカムセグメントをいう。ここで、実質的に構成するとは、ハニカムセグメント側面の20%以上がハニカムフィルターの最外周面を構成することをいう。また、本発明における中心部に配置されたハニカムセグメントと外周部に配置されたハニカムセグメントとの、熱伝導率、強度、強度/ヤング率比、及び壁部分の気孔率、

平均気孔径及び（気孔率×（平均気孔径）²）の比較は、中心部に配置された総てのハニカムセグメントの平均と外周部に配置された総てのハニカムセグメントの平均の比較を意味する。

図1（c）及び（d）に示したハニカムフィルター1において、ハニカムフィルター1の断面中心10に隣接する4個のハニカムセグメントが中心部に配置されたハニカムセグメントであり、その周りに配置された12個のハニカムセグメント12₀が外周部に配置されたハニカムセグメントである。従って、図1（c）及び（d）において、本発明のハニカムフィルターは、上記4個のハニカムセグメント12₁の平均の熱伝導率、強度及び強度／ヤング率比の特性の何れか1つ以上が12個のハニカムセグメント12₀の平均の熱伝導率、強度及び強度／ヤング率比より高い、及び／又は上記4個のハニカムセグメント12₁を構成する壁部分の平均の気孔率、平均気孔径、（気孔率×（平均気孔径）²）の特性の何れか1つ以上が12個のハニカムセグメント12₀を構成する壁部分の平均の気孔率、平均気孔径、（気孔率×（平均気孔径）²）よりも低い構成となっている。

本発明のハニカムフィルターにおけるハニカムセグメントの大きさに制限はないが、各セグメントが大きすぎると、熱応力による破損の問題が生じ、小さすぎると各セグメントの製造や接合による一体化が煩雑となり好ましくない。好ましいハニカムセグメントの大きさは、断面積が900mm²～10000mm²、更に好ましくは900mm²～5000mm²、最も好ましくは900mm²～3600mm²であり、本発明のハニカムフィルターがこの範囲のハニカムセグメントを含むことが好ましく、更に好ましくはハニカムフィルターの50容量%以上、最も好ましくは70容量%以上がこの大きさのハニカムセグメントから構成されていることが好ましい。ハニカムセグメントの形状に特に制限はないが、例えば図2～図7に示すように、断面形状が四角形状、即ちハニカムセグメントが四角柱状であるものを基本形状とし、一体化した場合のハニカムフィルターの形状に合わせて外周側のハニカムセグメントの形状を適宜選択することができる。

本発明において、セル密度（単位断面積当たりの流通孔の数）に特に制限はないが、セル密度が小さすぎると、フィルターとしての強度及び有効GSA（幾何学的表面積）が不足し、セル密度が大きすぎると、被処理流体が流れる場合の圧

力損失が大きくなる。セル密度は、好ましくは、6～2000セル/平方インチ（0.9～311セル/cm²）、更に好ましくは50～1000セル/平方インチ（7.8～155セル/cm²）、最も好ましくは100～400セル/平方インチ（15.5～62.0セル/cm²）の範囲である。また、流通孔の断面形状（セル形状）に特に制限はないが、製作上の観点から、三角形、四角形、六角形及びコルゲート形状のうちのいずれかであることが好ましい。

本発明において、ハニカムフィルターの隔壁は、フィルターの役割を果たす多孔質体であることが好ましい。隔壁の厚さに特に制限はないが、隔壁が厚すぎると多孔質の隔壁を被処理流体が透過する際の圧力損失が大きくなりすぎ、隔壁が薄すぎるとフィルターとしての強度が不足し各々好ましくない。隔壁の厚さは、外周部に配置されているハニカムセグメント、中心部に配置されているハニカムセグメント、その他のハニカムセグメントの隔壁厚さは何れも、好ましくは30～2000μm、更に好ましくは40～1000μm、最も好ましくは50～500μmの範囲である。

図2～図7に各々異なる形態の本発明のハニカムフィルターを示すが、図3、図4において、中心部に配置されたハニカムセグメント12₁にも外周部に配置されたハニカムセグメント12₀にも属さないハニカムセグメント12_Ⅱが存在する。この場合には、ハニカムセグメント12_Ⅱの特性、例えば本発明の第1から第6の側面に規定される特性は、その中のどの様な特性でも良いが、12₁と同じ又は12₀と同じ、あるいは12₁と12₀との間の特性であることが好ましい。本発明のハニカムフィルターの断面形状は特に制限はなく、例えば図1等に応示するような円形状、図5又は図7に応示するような楕円形状、図6に応示するような異形状の他レーストラック形状、長円形状、三角、略三角、四角、略四角形状などの多角形状とすることができる。

本発明のハニカムフィルターは、複数のハニカムセグメントが一体化されるものであるが、その際に接合材8を用いて一体化することができる。好ましい接合材は、前述のハニカムフィルターの主成分として好適に用いられる材料から選ぶことができ、セラミックスを主成分とするセメントを接合剤とすることが好ましい。また、接合材8とハニカムセグメント12との熱膨張係数の差が大きす

ぎると加熱・冷却時において接合部に熱応力が集中するため好ましくない。接合材とハニカムセグメントとの $20^{\circ}\text{C}\sim 800^{\circ}\text{C}$ までの熱膨張係数の差は、好ましくは $1\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ である。

本発明のハニカムフィルターは図1 (b) にその一部のハニカムセグメント12を示すように、所定の流通孔3aの開口部が一の端面において封止されており、残余の流通孔3bが他の端面において封止されていることが好ましいが、本発明のハニカムフィルターを特にDPFに用いる場合、端面42及び44が市松模様状を呈するように、隣接する流通孔3a及び3bが互いに反対側となる一方の端部で封止されていることが好ましい。また封止に用いる材料としては、上述のハニカムセグメントに好適に用いることができるセラミックス又は金属から選ばれた材料を好適に用いることができる。この場合、図1 (b) に示すようにあらかじめ封止がされたハニカムセグメント12を一体化しても良く、ハニカムセグメントを一体化した後封止をしても良い。

本発明のハニカムフィルターを、触媒担体として内燃機関等の熱機関若しくはボイラー等の燃焼装置の排気ガスの浄化、又は液体燃料若しくは気体燃料の改質に用いようとする場合、本発明のハニカムフィルターに触媒、例えば触媒能を有する金属を担持させることが好ましい。触媒能を有する金属の代表的なものとしては、Pt、Pd、Rhが挙げられ、これらのうちの少なくとも1種をハニカムフィルターに担持させることが好ましい。

次に本発明のハニカムフィルターの製造方法を説明する。

ハニカムフィルターの原料粉末として、前述の好適な材料、例えば炭化珪素粉末を使用し、これにバインダー、例えばメチルセルロース及びヒドロキシプロポキシルメチルセルロースを添加し、更に界面活性剤及び水を添加し、可塑性の坏土を作製する。この坏土を押出成形することにより、所定の隔壁厚さ及びセル密度を有するハニカムセグメントを得る。

これを、例えばマイクロ波及び熱風で乾燥後、端面が市松模様状を呈するように、隣接する流通孔が互いに反対側となる一方の端部でハニカムフィルターの製造に用いた材料と同様の材料で封止し、更に乾燥した後、例えば N_2 雰囲気中で加熱脱脂し、その後Ar等の不活性雰囲気中で焼成することにより本発明のハニカ

ムセグメントを得、得られたセグメントを、例えばセラミックスセメントを用いて接合した後、200℃で乾燥硬化し、ハニカムフィルターを得ることができる。

この様にして製造されたハニカムフィルターに触媒を担持させる方法は、当業者が通常行う方法でよく、例えば触媒スラリーをウォッシュコートして乾燥、焼成することにより触媒を担持させることができる。

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に何ら限定されるものではない。

(実施例及び比較例)

(ハニカムセグメントの作成)

原料として、SiC粉及び金属Si粉、及び造孔剤としてポリメタクリル酸メチルを表1に示す質量割合で混合し、これにメチルセルロース及びヒドロキシプロポキシルメチルセルロース、界面活性剤及び水を添加して、可塑性の坯土を作製した。この坯土を押出成形し、マイクロ波及び熱風で乾燥して隔壁の厚さが380 μ m、セル密度が約31.0セル/cm²(200セル/平方インチ)、断面が一辺35mmの正方形、長さが152mmのハニカムセグメントを得た。これを、端面が市松模様状を呈するように、隣接する前記流通孔が互いに反対側となる一方の端部でハニカムフィルターの製造に用いた材料と同様の材料で封止して、乾燥させた後、大気雰囲気中約400℃で脱脂し、その後Ar不活性雰囲気中で約1450℃で焼成して、Si結合SiCの金属珪素-炭化珪素複合材料からなるハニカムセグメントA、B、C及びDを得た。得られた各ハニカムセグメントの特性を表2に示す。平均気孔径は水銀圧入法にて測定し、気孔率はアルキメデス法にて測定した。また、熱伝導率はJIS R1611に記載の方法に準拠してレーザーフラッシュ法にて測定した。4点曲げ強度及びヤング率は、JIS R1601に準拠した方法にて測定した。

(表 1)

	SiC粉末平均粒径 [μm]	SiC粉末配合 量[質量部]	金属Si平均粒径 [μm]	金属Si配合量 [質量部]	造孔剂平均径 [μm]	造孔剂配合量 [質量部]
A	32.6	80	4	20	—	—
B	50	70	4	30	—	—
C	32.6	80	4	20	60	20
D	50	80	4	20	12	15

(表 2)

	平均気孔径[μm] =(C)	気孔率[%] =(B)	4点曲げ強度 [MPa]	ヤング率[GPa]	熱伝導率 [W/mK]	4点曲げ強度/ ヤング率 [MPa/GPa]	気孔率(B) x (平均気孔径 (C)) ² [% $\cdot\mu\text{m}^2$]= (A)
A	10	45	20	15	25	1.33	4500
B	15	40	35	25	35	1.40	9000
C	20	60	12	10	12	1.20	24000
D	17	55	15	12	15	1.25	16000

(実施例 1～4 及び比較例 1～4)

実施例 1～4 及び比較例 1～4 として、各々表 3 に示す組合せで、4 個のセグメントを中心部に、12 個のセグメントを外周部に配置し、アルミノシリケート質繊維、炭化珪素粉及びシリカゲルに無機のバインダーの混合物を用いて、接合して 200℃で乾燥硬化した後、切削により直径 144 mm、長さ 152 mm の DPF 用の図 1 (c)、(d) に示すような円柱状のハニカムフィルターを得た。

実施例 1～4 及び比較例 1～4 で作製した DPF を、直噴式 3 リットルディーゼルエンジンの排気管に接続し、30 ppm のローディア社製 Ce 燃料添加剤を含有する軽油を用いてエンジンを運転し、5 g/リットル (L) のススをフィルターに溜めた後、圧力損失を測定した。続けてプロパンガスバーナーにてハニカムフィルターを 600℃に昇温させ、バイパスバルブの切替えによりハニカムフィルター内を 18%の酸素濃度とし、ススの再生処理を開始させた。ススの再生処理開始 5 分後に 150℃に降温させた後、ススの重量を測定し再生効率を算出した。

更に捕集スート量を 4 g/リットル (L) から 2 g/リットル (L) ずつ、増やしていき、同じようにフィルター再生を行い、光学顕微鏡を用いてフィルター端面のクラックの発生の有無を観察、クラックが発生した時点で試験を中止、そのときの捕集スート量を限界スート量とした。これらの結果を表 3 に示す。

(表 3)

	中心部	外周部	再生効率(%)	スト付圧損(kPa)	限界スト量(g/L)
実施例 1	A	C	90	11	14
実施例 2	A	D	95	12	14
実施例 3	B	C	92	12	16
実施例 4	B	D	96	13	16
比較例 1	A	A	78	16	8
比較例 2	B	B	74	19	10
比較例 3	C	A	70	16	4
比較例 4	D	A	68	15	6

実施例 1 ～ 4 で得られたハニカムフィルターは、本発明の第 1 から第 6 の側面の総てを満たすものであるが、再生効率、圧力損失、限界スート量が、比較例 1 ～ 4 で得られたハニカムフィルターよりも明らかに優れていることがわかる。

産業上の利用可能性

以上述べてきたように本発明のハニカムフィルターは、外周部に配置されたハニカムセグメントと中心部に配置されたハニカムセグメントの材料特性が異なるため、再生効率に優れ、かつ耐久性、低圧力損失を同時に達成することのできるハニカムフィルターとなった。

請求の範囲

1. 隔壁により仕切られた軸方向に貫通する多数の流通孔を有する複数のハニカムセグメントが一体化されてなるハニカムフィルターであって、前記ハニカムフィルターの外周部に配置されたハニカムセグメントに対して、中心部に配置されたハニカムセグメントの、熱伝導率、強度、及び強度／ヤング率比からなる群から選ばれた少なくとも1つの特性が高いこと、及び／又は、ハニカムセグメントを構成する壁部分の気孔率、気孔径、及び（気孔率（％）×（平均気孔径（ μ m））²）で表される値からなる群から選ばれた少なくとも1つの特性が小さいことを特徴とするハニカムフィルター。
2. 前記ハニカムフィルターの外周部に配置されたハニカムセグメントに対して、中心部に配置されたハニカムセグメントの熱伝導率が高いことを特徴とする請求項1に記載のハニカムフィルター。
3. 前記ハニカムフィルターの外周部に配置されたハニカムセグメントに対して、中心部に配置されたハニカムセグメントの強度が高いことを特徴とする請求項1に記載のハニカムフィルター。
4. 前記ハニカムフィルターの外周部に配置されたハニカムセグメントに対して、中心部に配置されたハニカムセグメントの強度／ヤング率比が高いことを特徴とする請求項1に記載のハニカムフィルター。
5. 前記ハニカムフィルターの外周部に配置されたハニカムセグメントを構成する壁部分に対して、中心部に配置されたハニカムセグメントを構成する壁部分の気孔率が低いことを特徴とする請求項1に記載のハニカムフィルター。
6. 前記ハニカムフィルターの外周部に配置されたハニカムセグメントを構成する壁部分に対して、ハニカムフィルターの中心部に配置されたハニカムセグメントを構成する壁部分の平均気孔径が小さいことを特徴とする請求項1に記載のハニカムフィルター。
7. 前記ハニカムフィルターの外周部に配置されたハニカムセグメントを構成する壁部分の気孔率を B_0 （％）、平均気孔径を C_0 （ μ m）、ハニカムフィルターの中心部に配置されたハニカムセグメントを構成する壁部分の気孔率を B_1 （％）、平均気孔径を C_1 （ μ m）、とした場合に、

$$A_0 = B_0 \times (C_0)^2$$

で表される値が、

$$A_1 = B_1 \times (C_1)^2$$

で表される値よりも大きいことを特徴とする請求項 1 に記載のハニカムフィルター。

8. ハニカムフィルターにおける所定の流通孔の開口部が一の端面において封止され、残余の流通孔の開口部が他の端面において封止されていることを特徴とする請求項 1～7 の何れか 1 項に記載のハニカムフィルター。

9. 軸方向に対する垂直断面積が $900 \sim 10000 \text{ mm}^2$ であるハニカムセグメントを含むことを特徴とする請求項 1～8 の何れか 1 項に記載のハニカムフィルター。

10. ハニカムセグメントが金属珪素－炭化珪素複合材料又は炭化珪素を主成分とすることを特徴とする請求項 1～9 の何れか 1 項に記載のハニカムフィルター。

11. 2 以上の異なる組成のハニカムセグメントを含むことを特徴とする請求項 1～10 の何れか 1 項に記載のハニカムフィルター。

12. ハニカムセグメントが金属珪素－炭化珪素複合材料を主成分とし、ハニカムフィルターの外周部に配置されたハニカムセグメントに対して、ハニカムフィルターの中心部に配置されたハニカムセグメントの珪素／炭化珪素質量比が高いことを特徴とする請求項 1～11 の何れか 1 項に記載のハニカムフィルター。

図1(a)

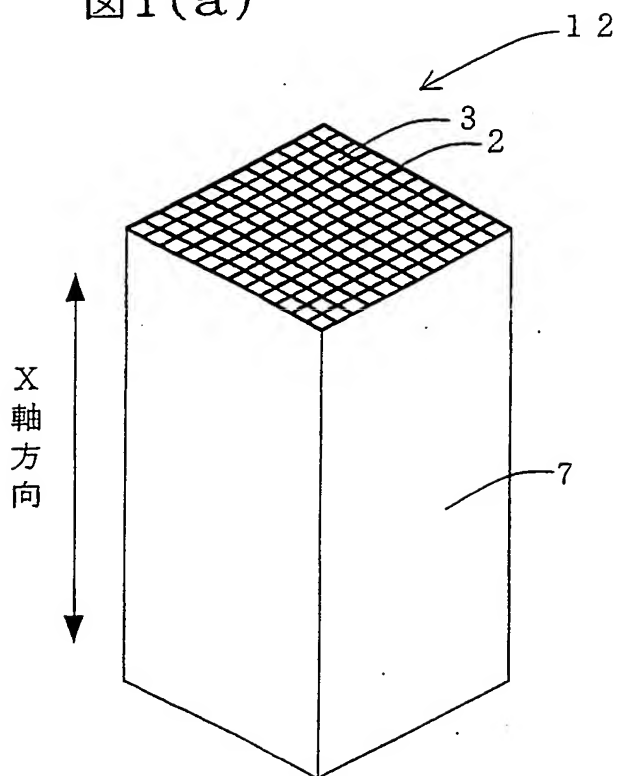


図1(b)

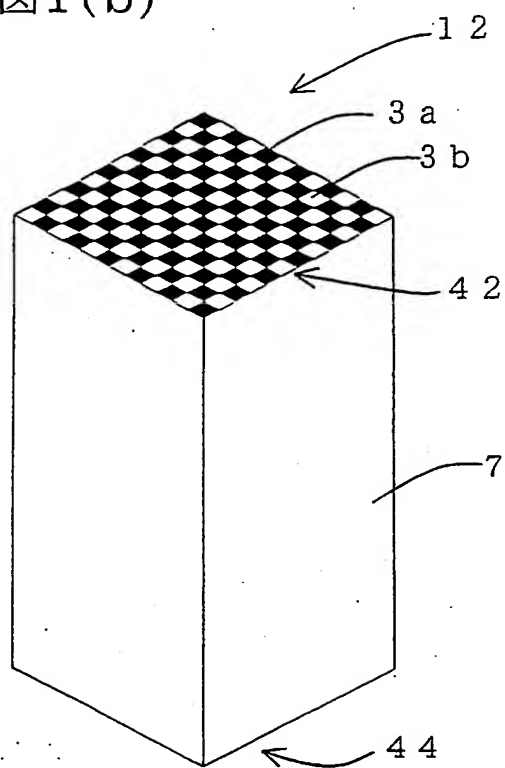


図1(c)

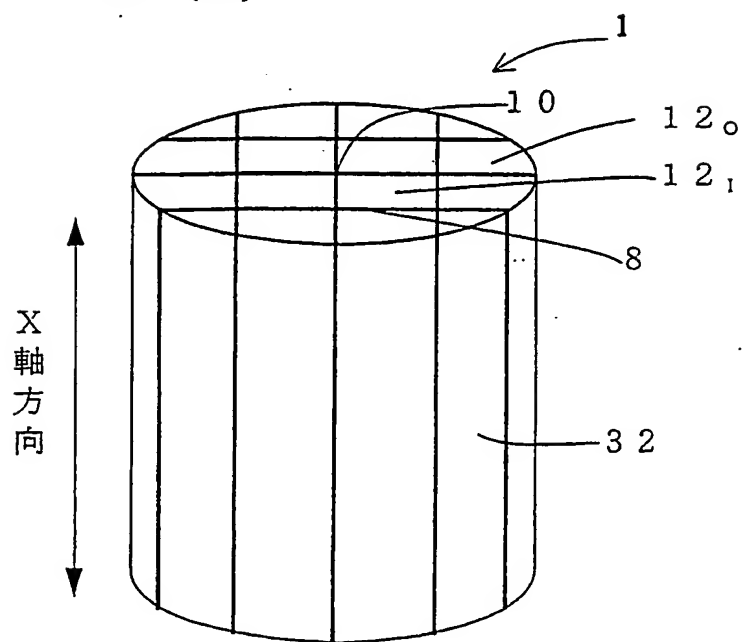
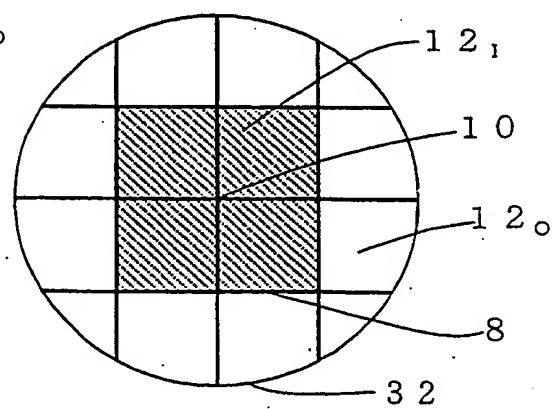


図1(d)



2/5

図2

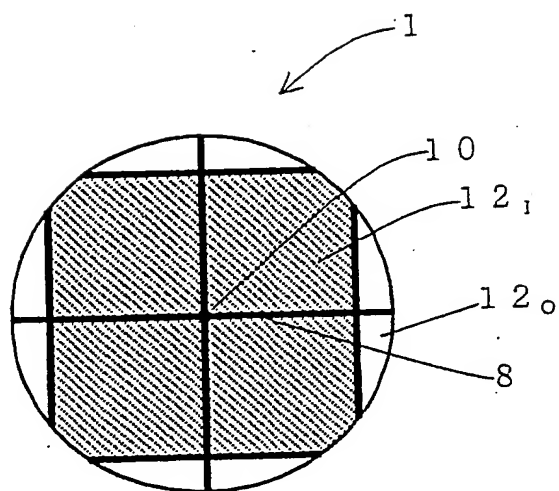
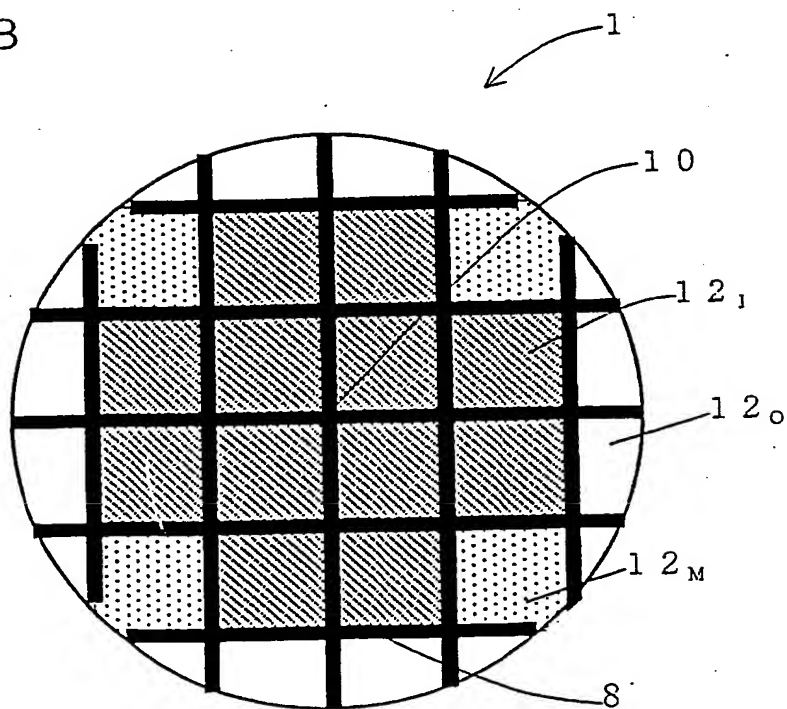


図3



3/5

図4

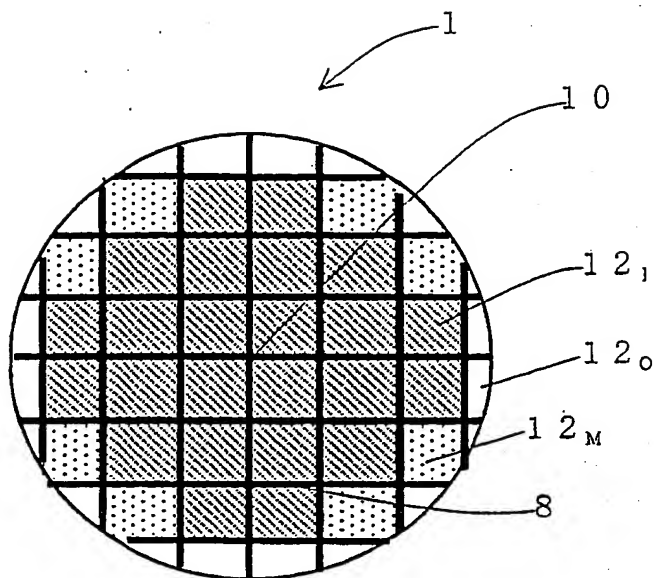
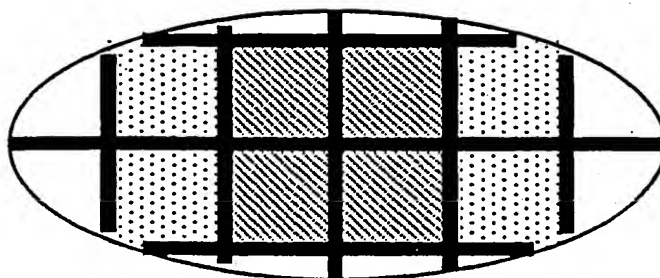


図5



4/5

図6

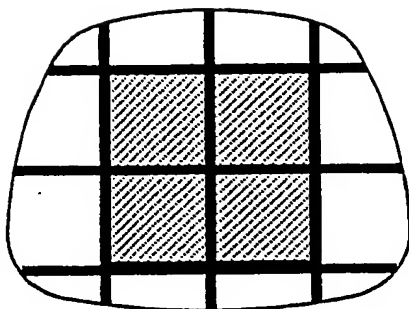


図7

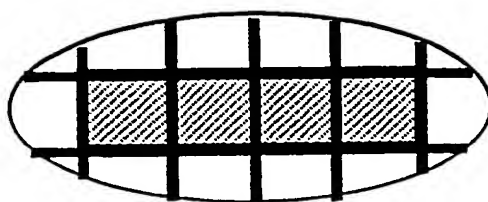
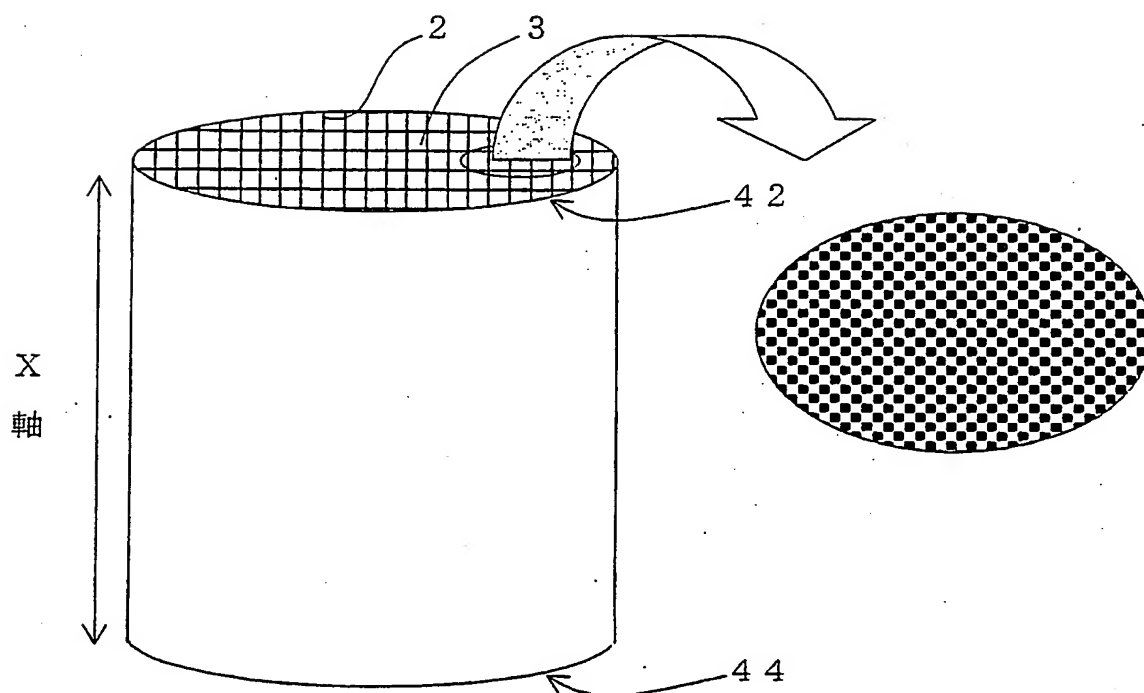


図8(a)

図8(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/10401

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01D39/20, F01N3/02, B01J35/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B01D39/00-39/20, B01D46/00-46/54, B01J32/00,
C04B38/00-38/10, F01N3/00-3/38

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 1-145377 A (Ibiden Co., Ltd.), 07 June, 1989 (07.06.89), Full text (Family: none)	1-4, 6-10 5
Y A	EP 1142619 A1 (IBIDEN CO., LTD.), 10 October, 2001 (10.10.01), Fig. 2 & JP 2001-162119 A & WO 01/23069 A1	1-4, 6-10 5, 11-12
A	JP 2000-233979 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 29 August, 2000 (29.08.00), Full text (Family: none)	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 November, 2002 (21.11.02)Date of mailing of the international search report
10 December, 2002 (10.12.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/10401

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 834949 A2 (NGK INSULATORS, LTD.), 08 April, 1998 (08.04.98), Full text & JP 10-151702 A & JP 2001-155743 A & US 5964991 A1 & US 6183609 B1	11-12
A	JP 2001-162177 A (Denso Corp.), 19 June, 2001 (19.06.01), Full text & US 2001/0003728 A1 & DE 10060659 A	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B01D39/20, F01N3/02, B01J35/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B01D39/00-39/20, B01D46/00-46/54, B01J32/00,
C04B38/00-38/10, F01N3/00-3/38

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996
日本国公開実用新案公報	1971-2002
日本国登録実用新案公報	1994-2002
日本国実用新案登録公報	1996-2002

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	J P 1-145377 A (イビデン株式会社), 1989. 06. 07, 全文, (ファミリーなし)	1-4, 6-10 5
Y A	EP 1142619 A.1 (IBIDEN CO., LTD.), 2001. 10. 10, Fig 2 & J P 2001-162119 A & WO 01/23069 A1	1-4, 6-10 5, 11-12
A	J P 2000-233979 A (三菱重工業株式会社), 2000. 08. 29, 全文, (ファミリーなし)	1-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21. 11. 02

国際調査報告の発送日

10.12.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

新居田 知生

4Q

3128

電話番号 03-3581-1101 内線 6433

C (続き) . . . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP 834949 A2 (NGK INSULATORS, LTD.) , 1998. 04. 08, 全文 & JP 10-151702 A & JP 2001-155743 A & US 5964991 A1 & US 6183609 B1	11-12
A	JP 2001-162177 A (株式会社デンソー) , 2001. 06. 19, 全文 & US 2001/0003728 A1 & DE 10060659 A	1-12